

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002184

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-94672
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08. 2. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日
Date of Application:

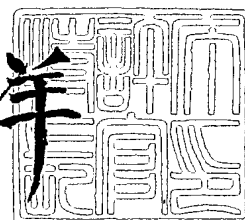
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 4 6 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 4 6 7 2]

出 願 人 帝 人 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37678
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 11/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 北原 麻衣
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 平田 滋己
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 伴 哲夫
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 佐脇 透
【特許出願人】
 【識別番号】 000003001
 【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203001

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂を超臨界水または亜臨界水で処理することを特徴とする、ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 2】

前記ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂を超臨界水または亜臨界水で処理し、該樹脂中のポリカーボネートを分解してジヒドロキシ化合物を製造することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 3】

前記ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂とオレフィン系樹脂とからなる熱可塑性樹脂である、請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 4】

前記ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂とアクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 系樹脂とからなる熱可塑性樹脂である、請求項 1 に記載のポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 5】

前記超臨界水または亜臨界水によるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解を、分解反応温度 374℃ 以上 500℃ 以下、分解反応圧力 18MPa 以上 50MPa 以下の範囲で行うことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 6】

前記超臨界水または亜臨界水によるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解を、該超臨界水または亜臨界水のイオン積が $K_w = 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 以下となる状態で行う、請求項 1 に記載のポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 7】

前記超臨界水または亜臨界水によるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解を、該超臨界水または亜臨界水の比誘電率が 10 以下となる範囲で行う、請求項 1 に記載のポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 8】

該ポリカーボネート樹脂が芳香族ポリカーボネート樹脂であり、該ジヒドロキシ化合物が芳香族ジヒドロキシ化合物である、請求項 2 に記載のポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 9】

芳香族ジヒドロキシ化合物が 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンである、請求項 8 に記載のポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法によって芳香族ジヒドロキシ化合物を得る、芳香族ジヒドロキシ化合物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法によって得られたジヒドロキシ化合物を重合してなる、ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、超臨界水または亜臨界水を用いてポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂を分解する方法に関し、より詳しくは、ポリカーボネート樹脂と他の樹脂とでアロイ化されたポリカーボネートコンパウンド樹脂から、有用化学原料であるジヒドロキシ化合物を選択的に回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は耐熱性、耐衝撃性、透明性に優れ、レンズ、コンパクトディスク等の光学材料、さらに建築材料、OA機器等様々な用途に利用されているが、成形加工温度が高く、流動性が悪いなどの欠点を有している。

【0003】

そこで、ポリカーボネート樹脂にアクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂等のオレフィン系樹脂をブレンドし、これらの問題点を解決しようとする試みがなされている。上記のポリカーボネートコンパウンド樹脂は、耐衝撃性、流動性、剛性、難燃性に優れ、かつ成形品の反りが少なく、家電、OA機器、電子電気部品、日用品分野をはじめ多様な用途において幅広く使用されている。

【0004】

上記ポリカーボネートコンパウンド樹脂は市場に出回った後、ある程度の耐久期間が過ぎると新製品との代替などに伴って、通常廃棄されている。このような廃プラスチックの廃棄量は年々増加傾向にあり、その60%前後は単純焼却や埋め立てによって処分されている。しかし、単純焼却は大気中に炭酸ガスを放出するため、地球温暖化の観点からも問題がある。一方、埋め立てにより処分する場合、廃プラスチックは軽くてかさ張るため廃棄物の中でも大きな容積を占め、埋立地などの廃棄物最終処分場の用地不足が切迫化してきた現在、将来に亘ってこのような処分方法が続けることは不可能である。従って、廃棄物処理の点から、また石油資源の枯渇という地球資源の観点からも、上記ポリカーボネートコンパウンド樹脂を市場から回収し、リサイクルすることが非常に重要になってきている。

【0005】

廃プラスチックのリサイクル方法には、(1)廃プラスチックをそのまま再利用するマテリアルリサイクル、(2)廃プラスチックをモノマーへ解重合したり、化学的に分解して有用化学原料として回収するケミカルリサイクル、(3)廃プラスチックを熱エネルギーとして回収するサーマルリサイクルなどに大別できる。これら複数のリサイクルのうち、ケミカルリサイクルは化学原料を回収するため、廃プラスチックから新たな合成樹脂や化成品を新規に合成することができ、広範囲な用途に利用できる。

【0006】

ポリカーボネート樹脂のケミカルリサイクルのための分解方法としてはすでにいくつかの方法が開示されており、溶媒として超臨界状態のメタノールを用いてエステル交換を行い、ジヒドロキシ化合物並びにカーボネート化合物を得る方法（特許文献1）や、アンモニア水溶液下で加水分解し、ジヒドロキシ化合物並びに芳香族ジカルボン酸を得る方法が提案されている（特許文献2）。しかし、上記何れの文献についても、ポリカーボネートコンパウンド樹脂のリサイクル方法については、何ら述べられていない。

【0007】

ポリカーボネートコンパウンド樹脂のリサイクルについては従来ほとんど技術検討がなされていないが、PC/ABS樹脂アロイ中のポリカーボネート樹脂及びABS樹脂を共に溶解するハロゲン系有機溶媒と、アンモニア水溶液とが存在する溶液中にて、廃プラスチック中のポリカーボネート樹脂を化学的に分解して、分解生成物からビスフェノールA及び尿素を有用化学原料として回収する方法が報告されている（特許文献3）。しかし、上記方法

はハロゲン系有機溶媒を大量に使用するため環境への悪影響が懸念され、かつアンモニア水溶液の中和等の後処理が煩雑で経済性を著しく損なうことから、ポリカーボネートコンパウンド樹脂を大量に処理してリサイクルするには不適である。

【0008】

上記のように、ポリカーボネートコンパウンド樹脂は市場が大きいものの実用可能なケミカルリサイクル技術の検討がほとんど進んでおらず、該技術の確立が強く求められていた。

【0009】

【特許文献1】特開2003-41049号公報 2頁

【特許文献2】特公平6-25086号公報 2頁

【特許文献3】特開2001-302844号公報 2頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記の問題点に鑑み、有機溶媒を用いず、短時間かつ簡易的なプロセスで、原料を高純度かつ高収率で回収可能なポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記問題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、超臨界水または亜臨界水で熱可塑性樹脂を処理するに際して、樹脂の種類により分解の速度に差が有ることに着目し、この差を利用してポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂を処理することにより樹脂中のポリカーボネートの効率的な分解を達成した。またポリカーボネートの分解生成物が超臨界水または亜臨界水に溶解した状態で得られることにより、ポリカーボネートの重合原料を選択的に回収できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0012】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

1. ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂を超臨界水または亜臨界水で処理することを特徴とする、ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
2. 前記ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂を超臨界水または亜臨界水で処理し、該樹脂中のポリカーボネートを分解してジヒドロキシ化合物を製造することを特徴とする、ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
3. 前記ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂とオレフィン系樹脂とからなる熱可塑性樹脂である、ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
4. 前記ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂とアクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）系樹脂とからなる熱可塑性樹脂である、ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
5. 前記超臨界水または亜臨界水によるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解を、分解反応温度374℃以上500℃以下、分解反応圧力18MPa以上50MPa以下の範囲内で行うことを特徴とする、ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
6. 前記超臨界水または亜臨界水によるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解を、該超臨界水または亜臨界水のイオン積が $K_w = 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 以下となる状態で行う、ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
7. 前記超臨界水または亜臨界水によるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解を、該超臨界水または亜臨界水の比誘電率が10以下となる範囲内で行う、ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。
8. 該ポリカーボネート樹脂が芳香族ポリカーボネート樹脂であり、該ジヒドロキシ化合物が芳香族ジヒドロキシ化合物である、ポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

9. 芳香族ジヒドロキシ化合物が2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、
9. に記載のポリカーボネート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

10. 1. 記載の方法によって芳香族ジヒドロキシ化合物を得る、芳香族ジヒドロキシ化合物の製造方法。

11. 1. に記載の方法によって得られたジヒドロキシ化合物を重合してなる、ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

上述のごとく、本発明によれば、環境に優しくかつ簡易的なプロセスでポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂を分解し、樹脂中のポリカーボネートから原料を高純度かつ高収率で回収することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は上記のとおりの特徴をもつ全く新規なポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂のリサイクル方法に関するものであるが、以下にその実施の形態を説明する。

【0015】

本発明に供するポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂は、ポリカーボネート樹脂と他の樹脂とからなる公知のポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂であれば何ら限定されるものではないが、上記他の樹脂として列挙される、例えばアクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) などのオレフィン系樹脂や、ポリエチレンテレフタレート (PET)、またはポリブチレンテレフタレート (PBT) などの重縮合系樹脂のうち、オレフィン系樹脂が一般に用いられ、なかでもABS樹脂は耐衝撃性、耐熱耐油性、および加工性を併せ持ちその市場が大きいと、特に広く用いられている。また、上記ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂における樹脂の混合割合は特に制限はないが、ポリカーボネート樹脂が10~95重量%、好ましくは40~90重量%、他の樹脂が5~90重量%、好ましくは10~60%以下の割合で混合されていても適用可能である。以下に、上記ポリカーボネート樹脂およびABS樹脂について詳細に説明する。

【0016】

本発明におけるポリカーボネート樹脂とは、 $-O-R-O-C=O$ の構造単位を有するポリマーであり、Rは脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物であるが、好ましくは芳香族化合物であり、より好ましくは $Ar1-X-Ar2$ の構造を有する化合物である。ここでAr1、Ar2は芳香族基である。Xは、Ar1とAr2とを連結する基であれば特に限定されず、例えば、炭素数 $n=1、2、\dots$ 等のアルキル基等が挙げられる。

【0017】

一般的には、ポリカーボネート樹脂は、上記 $Ar1-X-Ar2$ の構造を有する芳香族ジヒドロキシ化合物である $HO-Ar1-X-Ar2-OH$ と、カーボネート前駆体である $R1-O-COO-R2$ との重合によって製造される樹脂である。本発明は公知の何れの方法を用いて製造されたポリカーボネートにも適用可能であり、上記製造法としては、ジヒドロキシ化合物とホスゲンとの界面重合法、ジヒドロキシ化合物とジアルキルカーボネートとの熔融重合法等が挙げられる。

【0018】

芳香族ジヒドロキシ化合物 $HO-Ar1-X-Ar2-OH$ の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらは単独で、あるいは2種以上混合して使用してもよい。上記例示の化合物のうち、本発明において特に好ましく使用

される芳香族ジヒドロキシ化合物は、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンである。

【0019】

またカーボネート前駆体であるR1-O-COO-R2の具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ホスゲン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0020】

一方、本発明におけるABS樹脂とは、ジエン系ゴムと芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体を重合してなる樹脂であり、上述のジエン系ゴムの存在下に単量体を重合してなるグラフト重合体または該グラフト重合体と単量体を重合してなる共重合体との混合物である。本発明は公知の何れの方法を用いて製造されたABS樹脂（グラフト重合体および共重合体）にも適用可能であり、上記製造法としては、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合またはこれらを組み合わせた方法等が挙げられる。

【0021】

上記ジエン系ゴムとしては、特に限定されるものではないが、ガラス転移温度が0℃以下のポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が列挙される。

【0022】

上記芳香族ビニル系単量体としては、特に限定されるものではないが、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ビニルナフタレン等が例示され、一種または二種以上用いることができるが、特にスチレンが一般的に用いられている。

【0023】

上記シアン化ビニル系単量体としては、特に限定されるものではないが、アクリロニトリル、メタクリロニル、フマロニトリル等が例示され、一種または二種以上用いることができるが、特にアクリロニトリルが一般的に用いられている。

【0024】

また、上記芳香族ビニル系単量体およびシアン化ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、特に限定されるものではないが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物などの不飽和カルボン酸又は不飽和ジカルボン酸無水物、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 O -クロル- N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体等が挙げられ、それぞれ一種または二種以上用いられていても適用することができる。

【0025】

本発明は、さらにリン系難燃性化合物、ハロゲン系難燃性化合物、ゴム状物質、繊維/非繊維状フィラー等の添加剤を含有するポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂にも適用可能であり、上記樹脂から効率的に原料を回収することができる。以下に上記添加剤の例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0026】

リン系難燃性化合物としては、赤リン、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸等の無機系リン化合物、または公知の有機リン酸エステル化合物が挙げられる。

【0027】

ハロゲン系難燃性化合物としては、テトラブロモビスフェノールAおよびその誘導体、テトラブロモビスフェノールS、ポリブロモジフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネートオリゴマーおよびその変性体、臭素化エポキシオリゴマーおよびその変性体、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリスチレン、臭素化フェニレンエーテル、トリブロモフェノキシ

エタン、臭素化トリアジン化合物、塩素化縮合脂環式化合物などが挙げられる。

【0028】

ゴム状物質としては、ガラス転移温度が -100°C 以上かつ 50°C 以下の重合体、または該重合体が共重合されてなる共重合体、イソプレン系、ブタジエン系、オレフィン系、ポリエステルエラストマー系、アクリル系重合体などが挙げられる。これらはホモポリマーであってもよいが、必要に応じて共重合体として用いられていてもよい。これらのうち広汎に用いられるものとしては、ブタジエン系、オレフィン系共重合体が挙げられる。ブタジエン系共重合体としては、スチレンとの共重合体であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体、あるいはその水添物が使用される。さらには、酸成分との3元系共重合体も有用であり、具体的には、アクリル酸-ブタジエン-スチレン共重合体、カルボン酸/カルボン酸無水物含有酸化合物-ブタジエン-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0029】

繊維状フィラーは、本発明に係るコンパウンド樹脂の強化目的の度合いにもよるが、アスペクト比で $2\sim 100$ のものをを用いることが好ましい。具体的には、ガラス繊維、カーボン繊維、酸化チタンウィスカー、繊維状ワラストナイトなどが挙げられる。

【0030】

非繊維状フィラーは、強度と寸法安定性との改良が同時に得られることから、幅広く用いられる添加剤である。形状的には、板状、粒状、無定形とさまざまである。具体例としては、タルク、マイカ、クレイ、シリカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、中空フィラーなどが挙げられる。フィラーは単体で用いられていても良いし、2種以上組み合わせて添加されていても良い。

【0031】

また、本発明に供するポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂は、上記添加物の他に、オレフィン系ポリマー、脂環式飽和炭化水素樹脂、高級脂肪酸エステル、石油炭化水素類、芳香族炭化水素系石油樹脂、ポリオキシアルキレン、テルペン類、ワックス類、フッ素系樹脂、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料などを含有していてもよい。

【0032】

次に、本発明において使用する超臨界水または亜臨界水について説明する。超臨界流体とは臨界温度、臨界圧力を超えた状態の物質を示し、超臨界水とは臨界温度 374°C 以上、臨界圧力 22MPa 以上の水を示す。また、本発明において亜臨界水とは温度 350°C 以上かつ圧力 18MPa 以上であって、超臨界状態ではない水を示す。超臨界または亜臨界状態の水は、その温度・圧力に対応して密度、イオン積、イオン濃度、誘電率等の諸物性値が幅広く変動することが知られており、これらを容易に制御することが可能である。この結果、超臨界水または亜臨界水中における反応は、温度や圧力ごとに異なった酸・塩基触媒効果および溶媒効果を受ける可能性がある。さらに超臨界水または亜臨界水は粘度が液体に比べて小さいため物質の拡散が速く、超臨界水または亜臨界水中での反応は通常の液体中の反応に比べて拡散律速になりにくいという利点もある。また、実用的な側面から見ると、水は最も安価である上、無毒、難燃性であり環境への負荷が少なく、熱安定性に富み、酸化もされない、理想的な溶媒であるといえる。

【0033】

本発明は、超臨界水または亜臨界水の温度が前記臨界温度である 374°C 以上 500°C 以下で行うことが好ましく、より好ましくは 430°C 以下が好ましい。温度が 374°C 以下であると、ポリカーボネートの分解速度が著しく低下し、未反応成分の残存等の問題が生じるため、好ましくない。また 500°C 以上であると、得られたジヒドロキシ化合物の熱分解反応が急速に進行して副生成物であるヒドロキシ化合物やその誘導体が多量に生成するだけでなく、ABS樹脂の分解も進行して多岐にわたる化合物を生成し、生成物の純度低下ならびに回収工程の複雑化を引き起こす恐れがあるため好ましくない。

【0034】

また、圧力条件は 18MPa 以上 50MPa 以下で行うことが好ましく、より好ましくは 20MPa 以

上30MPa以下が好ましい。圧力が50MPa以上であると、工業プロセスにおいて多量なエネルギーコストを要し、安全面、経済面において多大な負荷がかかるため、好ましくない。また、18MPa以下であると前述の亜臨界水特有の諸物性が発現しにくくなるため、好ましくない。

【0035】

本発明は、超臨界水または亜臨界水のイオン積が $K_w = 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 以下の範囲内となる条件で行うことが好ましく、より好ましくは $K_w = 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 以下が好ましい。この状態で処理を行うと、樹脂中のポリカーボネートを非常に短時間で分解し、ジヒドロキシ化合物を高選択的に得ることができる。これは、反応場のイオン濃度の低下がポリカーボネートの分解にとって最適な環境を提供することによると考えられる。イオン積が $K_w = 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 以上の条件で処理を行うと、ポリカーボネートの分解速度が遅くなり、好ましくない。さらにこの条件で反応時間を延ばした場合、ポリカーボネートの分解と同時にジヒドロキシ化合物の分解反応が進行してその純度・収率が大幅に低下するため、好ましくない。また、本発明においてイオン積の下限は特に限定されるものではないが、 $10^{-23} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 以上がより好ましい。

【0036】

さらに、前記超臨界水または亜臨界水の誘電率は10以下であることが好ましく、より好ましくは5以下であることが好ましい。誘電率は物質内で電荷とそれによって与えられる力との関係を示す係数であり、溶媒の極性の指標となる。室温での水の誘電率は約80と非常に大きいため、電解質等の無機物はよく溶けるが、有機物はほとんど溶解しない。しかし温度を上げると誘電率は徐々に低下し、374℃以上の超臨界水または亜臨界水では10程度と極性の小さな有機溶媒並の値になる。その結果、有機物はよく溶けるが無機物はほとんど溶けないという、通常の水とは逆の現象が起こる。本発明においては、誘電率を10以下とすることでポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂への超臨界水の浸透性を向上させ、該超臨界水を樹脂中に含まれるポリカーボネートへ効率的に接触させることができる。また一方で、分解生成物であるジヒドロキシ化合物を超臨界水または亜臨界水に溶解・分散させ、その二次分解を抑制する効果もある。誘電率がこの値以上であると超臨界水の樹脂への浸透性が低下するのみならず、ジヒドロキシ化合物と超臨界水または亜臨界水とが相分離し、界面でジヒドロキシ化合物の分解が進行することが予想され、好ましくない。

【0037】

本発明における反応時間は特に限定されるものではないが、上記条件において1分未満～5分という非常に短時間でポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂中のポリカーボネート樹脂を分解することができる。反応時間を延ばすと得られたジヒドロキシ化合物の分解が進行して純度が低下する上、工業プロセスにおいては単位時間当たりの処理量が少なくなる、または反応容器の容積が大きくなるため、好ましくない。

【0038】

本発明により得られたジヒドロキシ化合物としては前記のように芳香族ジヒドロキシ化合物が好適であるが、これは1重量%以上の濃度で水に溶解した準安定な均一水溶液として回収される。一方、ABS樹脂は分解速度が遅く固形分として残存するため、固液分離操作を加えることによりジヒドロキシ化合物を容易に回収することが可能である。ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂がフィラー等の添加物を含有している場合は、該添加物も固形分として残存するため、同様に固液分離操作を加えればよい。分離後、水溶液中の芳香族ジヒドロキシ化合物は冷却等の公知の晶析操作により精製および回収することができ、これにより高純度の芳香族ジヒドロキシ化合物を得ることができる。また、処理条件によってはABS樹脂成分が分解されて油分となる場合があるが、工業プロセスにおいては水層と油層との液液分離により、水層からジヒドロキシ化合物を容易に回収することが可能である。

【0039】

本発明においてリサイクル原料となるポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂は

、(1) 粉碎してスラリーとして、(2) 加熱して熔融状態にして、(3) 溶媒に溶解した状態で、あるいは(4) 固形のまま、の何れの状態で反応容器に供給されてもよいが、樹脂中のポリカーボネート樹脂と超臨界水との接触効率向上のため、(1) または(2) の状態で供給することが好ましい。また、反応容器は流通式、半回分式、またはバッチ式反応器の何れでも良いが、流通式を用いると処理量を増やすことができ、好ましい。

【0040】

本発明により得られたジヒドロキシ化合物を必要に応じて精製し、リサイクルして前記カーボネート前駆体と重合することにより、高品質、高グレードのポリカーボネートを製造することができる。さらに、ポリカーボネートのコンパウンド樹脂、ならびにジヒドロキシ化合物を原料とする他の樹脂への適用も可能である。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。

【0042】

[実施例1]

全内容積 6 mL の SUS316 製チューブ型反応管に、PC を約 50 % 含有するポリカーボネート/ABS 樹脂ペレット (帝人化成製) 0.2 g を入れ、圧力が 25 MPa となるように水 1.1 g を仕込み、密閉した。反応管内をアルゴン置換して不活性雰囲気とした後、400 °C に予熱したサンドバス中に浸漬させ、4 分間保持した。ここで、上記条件におけるイオン積 $K_w = 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 、比誘電率 = 2 であった。その後、反応管を水に浸漬させて室温まで急冷し、内容物をガラス瓶に取り出したところ、内容物は ABS 樹脂固形分を含む透明の水溶液であった。また、取り出しの際に気体の発生が確認された。さらに、上記水溶液を一定時間静置したところ、針状結晶の析出が見られた。

【0043】

結晶が混在した上記水溶液から ABS 樹脂固形分を濾別し、フィルターおよび ABS 樹脂固形分をジエチルエーテルで洗浄した洗浄液を水相に加えて抽出操作を行った後、エーテル相をガスクロマトグラフィー (HP5890) で分析した結果、0.07 g の 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンが含まれていることが分かった。これは、ポリカーボネート/ABS 樹脂中のポリカーボネートから得られる 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンの理論収量の、約 70 % であった。従って、上記方法によってポリカーボネート/ABS 樹脂中のポリカーボネートが分解され、有用化学原料である 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンを容易かつ効率的に回収できることが確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶媒を用いず環境に優しく、プロセスが簡易的であり、かつ分解速度が速く、副反応が起こりにくく、原料を高純度かつ高収率で回収可能な、ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法の提供。

【解決手段】 ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂を特定の温度および圧力下の超臨界水または亜臨界水で処理し、樹脂中のポリカーボネートを効率的に分解してジヒドロキシ化合物を製造することを特徴とする、ポリカーボネートを主成分とする熱可塑性樹脂の分解方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 9 4 6 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社